

Структурные превращения в ледяных образцах при низких температурах и малых давлениях

В. Б. Ефимов, А. Н. Изотов, А. А. Левченко, Л. П. Межов-Деглин¹⁾, С. С. Хасанов

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 29 августа 2011

Исследована структура ледяных образцов, которые образуются при распаде примесного водяного геля при температурах выше 4 К и атмосферном давлении. Рентгеноструктурный анализ показал, что при температурах 85–110 К в исходном образце сосуществуют три фазы: аморфный лед, на долю которого приходится до 30% объема образца, метастабильный при малых давлениях лед кубической фазы I_c (~60%) и обычный гексагональный лед I_h ($\leq 6\%$ объема). Характерные размеры кристаллов кубической фазы ~6 нм, кристаллов гексагональной фазы ~30 нм. При отжиге свыше 110 К аморфная фаза постепенно трансформируется в кристаллическую фазу, как в кубическую, так и в гексагональную. При этом одновременно происходят два процесса: быстрое возрастание размеров нанокристаллов кубической фазы и частичная трансформация кубической фазы I_c в гексагональную I_h . Выше 200 К в объеме образца преобладает гексагональный лед I_h .

Введение. В данной работе приведены первые результаты изучения структуры ледяных образцов, которые образуются при распаде примесного водяного геля в холодном гелиевом паре при атмосферном давлении с повышением температуры окружающей среды выше 4.2 К [1–3]. Измерения проводили при температурах $T \geq 85$ К на рентгеновском дифрактометре Siemens D500, снабженном проточным азотным криостатом. Сообщается о наблюдении серии структурных превращений аморфный лед – кубический лед I_c – гексагональный лед I_h при повышении температуры исследуемого образца от 85 до 250 К. Результаты этих измерений позволяют судить о кинетике фазовых превращений во льду при низких температурах и малых давлениях, а также высказать определенные суждения о строении водяных кластеров, образующих дисперсионную систему (каркас) примесного водяного геля в сверхтекучем He-II.

Вода – основа жизни на Земле. Обнаружение следов воды в любом из агрегатных состояний (водяной пар, жидкость или лед) на поверхности далеких планет указывает на возможность существования жизни и в других системах во Вселенной [4–7]. Аморфный и кристаллический лед зачастую являются основными составляющими межзвездных облаков и комет. Кристаллизация аморфного льда в ледяных кометах при нагреве под действием солнечных лучей может приводить, например, к взрывам, сопровождающимся гигантским выбросом вещества [7]. Формирование кристаллов льда метастабильной кубической фазы I_c при быстром охлаждении водяных капель в тропосфе-

ре существенно влияет на метеорологические условия на Земле [8, 9]. Поэтому исследования структуры и свойств водяных образцов различной формы в широком диапазоне температур и давлений, изучение кинетики фазовых переходов во льду привлекают внимание исследователей самых разных специальностей [10, 11]. Хорошо аннотированный список современных научных публикаций по результатам изучения физических свойств водяных образцов (“Water Structure and Science”) приведен в Интернете [6].

Как указано в [6], к настоящему времени установлена возможность существования 16 различных кристаллических модификаций льда, а также 3 аморфных фаз. В данной работе сообщается об изучении эволюции структуры ледяных образцов, в которых в исходном состоянии сосуществовали три фазы: аморфный лед и две кристаллические фазы – кубическая (I_c) и гексагональная (I_h). В нормальных условиях на Земле наиболее распространен лед гексагональной фазы I_h . В гексагональном льде I_h атомы водорода (протоны) делокализованы и могут вращаться вокруг атомов кислорода, локализованных в узлах кристаллической решетки. В принципе при охлаждении ниже 240 К обычный гексагональный лед I_h трансформируется в лед XI. Ромбическая низкотемпературная равновесная форма гексагонального льда, лед XI, отличается от льда I_h упорядоченным расположением протонов. В отличие от диамагнитного льда I_h , лед XI является сегнетоэлектриком. Но естественные процессы трансформации идут очень медленно (тысячи лет) [12, 13]. Поэтому есть основания считать, что в данной работе мы наблюдаем за эволюцией с

¹⁾ e-mail: mezhov@issp.ac.ru

повышением температуры кристаллов обычного гексагонального льда I_h . Метастабильный кубический лед I_c обычно получают при быстром замораживании водяных капель микронных размеров, например при моделировании процессов кристаллизации воды в тропосфере или при напылении паров воды в вакууме на холодную подложку при температурах от 130 до 150 К, а также при быстром замораживании биологических тканей. Атомы кислорода в фазе I_c расположены, как в кристаллической решетке алмаза. Фазы I_c и I_h могут сосуществовать в довольно широком интервале температур (вплоть до 200 К) [12, 13].

Методика эксперимента. Высокопористый примесь-гелиевый водяной конденсат, или примесный водяной гель, образуется при конденсации на поверхности сверхтекучей жидкости He-II, охлажденной ниже 1.8 К, потока газообразного ^4He с примесью паров воды [1, 2]. Дисперсионная система (каркас) геля формируется водяными нанокластерами, точнее ван-дер-ваальсовыми комплексами, состоящими из водяных нанокластеров, окруженных одним-двумя слоями отвердевшего ^4He , а дисперсионной средой служит сверхтекучий гелий, пропитывающий поры между комплексами. Так же как и в случае высокопористого аэрогеля, в He-II объем жидкости, заполняющей поры между твердыми кластерами, с точностью до процентов равен объему образца [14, 2], т.е. жидкий гелий хорошо смачивает стенки нанопор, соединяющихся между собой узкими каналами. В результате свойства жидкости в объеме геля могут заметно отличаться от свойств массивного He-II (гелий в ограниченной геометрии). Извлеченные из жидкости образцы водяного геля при нагреве в атмосфере гелиевых паров могут распадаться. Температура, при которой наблюдается интенсивный распад, зависит от давления паров в рабочем объеме. Распад примесного геля сопровождается интенсивным выделением газообразного ^4He . Объем образующегося на дне рабочей ячейки ледяного порошка почти на два порядка меньше объема исходного образца геля в He-II, т.е. суммарное содержание молекул H_2O в объеме геля достигает порядка 10^{20} моль/см³ [2].

Образцы, которые использовались для изучения структурных превращений во лду в данной работе, готовили следующим образом. Газообразный ^4He продували через сосуд с водой. Далее гелий с примесью паров исследуемой жидкости по широкой трубке из кварцевого стекла с внутренним диаметром ~ 20 мм и длиной около 500 мм вводили в объем стеклянного гелиевого дюара. Нижний торец трубки

был погружен в рабочую ячейку из кварцевого стекла с внутренним диаметром 34 мм. Ячейку заполняли сверхтекучим He-II, так чтобы сверхтекучий гелий образовывал своеобразный жидкостной затвор высотой около 1 см и весь поступающий в трубку под небольшим избыточным давлением поток газообразного ^4He конденсировался на поверхности He-II. Средняя скорость течения газа по трубке набора составляла ~ 5 см/с. Температура по высоте трубки изменялась от комнатной до ~ 1.6 К. Поэтому часть водяных паров из газового потока оседала на стенках трубки над жидким гелием, образуя три-четыре четко различимых ледяных кольца шириной по несколько сантиметров. Контактующая с He-II нижняя часть трубки набора в процессе приготовления образца оставалась прозрачной, т.е. формирующийся на поверхности He-II слой геля практически не смачивал стенки стеклянной трубки и медленно стекал внутрь рабочей ячейки. Объем свежеприготовленного образца водяного геля составлял ~ 30 см³.

По окончании процесса набора геля рабочую ячейку опускали ниже свободного торца трубки набора и заполняли доверху сверхтекучим He-II. Затем откачку паров жидкого гелия из объема стеклянного дюара прекращали и давление гелиевых паров в дюаре постепенно повышали до атмосферного. Поскольку теплопроводность нормальной жидкости He-I мала, а ее теплоемкость высока, при отогреве дюара тепловое равновесие в объеме жидкого гелия устанавливается довольно медленно. Поэтому температура образца геля на дне рабочей ячейки была заметно ниже температуры на поверхности жидкости, т.е. в процессе отогрева образец водяного геля находился в жидком гелии под избыточным давлением (выше давления насыщенных паров жидкого ^4He на дне ячейки), что предотвращало распад геля [2, 3]. Распад образца происходил в атмосфере гелиевого пара при отогреве ячейки с образцом выше 4.2 К. Далее холодную ячейку с ледяным порошком извлекали из дюара и помещали в сосуд с жидким азотом, по возможности сводя к минимуму время взаимодействия ледяного образца с окружающим теплым воздухом. Для проведения рентгеновских исследований часть ледяного порошка объемом в несколько мм³ извлекали из ячейки и размещали на холодной поверхности держателя образца проточного азотного криостата дифрактометра Siemens D500. Толщина слоя ледяного порошка на подложке составляла ~ 0.5 мм, диаметр – порядка 7 мм. Оставшуюся часть ледяного порошка помещали в специальную медную ячейку и хранили для контроля в жидком азоте в течение двух недель, что позволяло проследить за эволюцией структуры

исходного образца со временем при температуре жидкого азота.

Рентгеноструктурные исследования проводили в интервале температур от 85 до 250 К при ступенчатом повышении температуры с шагом в 10 К. Камера криостата была заполнена холодным азотным паром. Скорость изменения температуры образца между ступенями составляла 1 К/мин. Температура подложки во время измерений поддерживалась постоянной с точностью до 1 К. Время съемки одной дифрактограммы в основных измерениях 9000 с и более (10–40 с на точку). Результаты дифракционных измерений обрабатывали с помощью программы POWDER CELL [15].

Результаты измерений. Положения основных пиков на дифрактограммах, показанных на рис. 1, хорошо согласуются со стандартными данными для по-

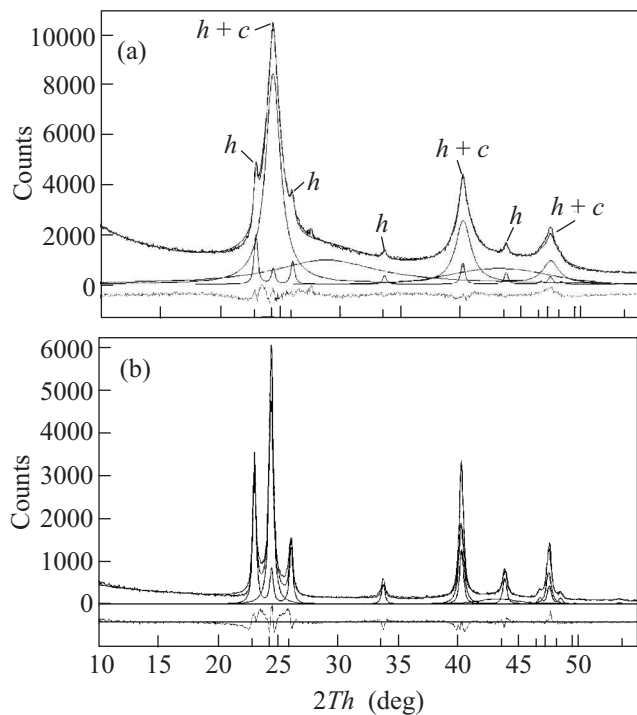


Рис. 1. Дифрактограммы образца льда D-2. (а) – Измерения при температуре $T = 90$ К. (б) – После отжига при $T = 150$ К в течение $t = 20$ мин. Измерения проведены при $T = 90$ К. Зашумленные кривые – эксперимент, сплошные – расчет для фаз I_h и I_c . Положения пиков, соответствующих брэгговскому отражению рентгеновских лучей от кристаллов I_h - и I_c -фаз, отмечены вертикальными черточками на оси абсцисс. Аморфной фазе соответствуют два широких пика малой амплитуды. Разность между экспериментальными и расчетными кривыми показана в нижней части дифрактограмм

рошкообразных образцов кубического (I_c) и гексагонального (I_h) водяного льда [12, 8]. Всего было исследовано 5 образцов. От образца к образцу, полученным в различных экспериментах, соотношения между высотой пиков отражения I_h и I_c могли заметно изменяться, так же как и амплитуда широкого пика, соответствующего аморфному льду. Однако в целом дифрактограммы оказались подобными. Более того, оказалось, что при измерениях на одном и том же образце повышение температуры измерений от 85 до ~ 110 К, равно как и хранение образца в течение десяти дней при температуре жидкого азота, практически не сказывались на высоте и ширине пиков.

В предварительных измерениях выяснилось, что при температурах выше 110 К структура образца в процессе съемки успевает несколько измениться. Поэтому в основных измерениях образец вначале отжигали в течение 20 мин при заданной высокой температуре, например при $T = 150$ К, а затем охлаждали и проводили измерения при низкой температуре ($T = 90$ – 100 К), при которой изменениями в структуре за время съемки спектра можно было пренебречь.

На рис. 1а приведены результаты измерений структуры образца D-2 при температуре $T = 90$ К. На рис. 1б показана дифрактограмма того же образца после отжига в течение 20 мин при $T = 150$ К и последующего плавного (~ 2 К/мин) охлаждения до $T = 90$ К, при которой и были проведены измерения. Зашумленные экспериментальные кривые легко отличить от построенных с использованием программы POWDER CELL [15] расчетных кривых, описывающих вклады гексагонального, I_h , и кубического, I_c , льда и вклад аморфной фазы (два широких пика малой амплитуды). Близкая к зашумленной экспериментальной кривой сплошная кривая описывает суммарный вклад расчетных кривых. Разница между экспериментом и расчетом показана в нижней части дифрактограммы. Видно, что экспериментальная и расчетная кривые хорошо совпадают. Вертикальные черточки на оси абсцисс указывают положения пиков, соответствующих брэгговским отражениям луча от кристаллов I_h - и I_c -фазы.

При $T = 90$ К отношения объемов аморфной и кристаллических фаз в том же образце D-2, рассчитанные по данным измерений, составляют 3 : 7. При этом объем кубической фазы почти на порядок превосходит объем гексагональной фазы (см. рис. 2). Характерные размеры кристаллов кубической фазы, оцениваемые по уширению соответствующих пиков, составляют $L_c \sim 6$ нм, а характерные размеры крис-

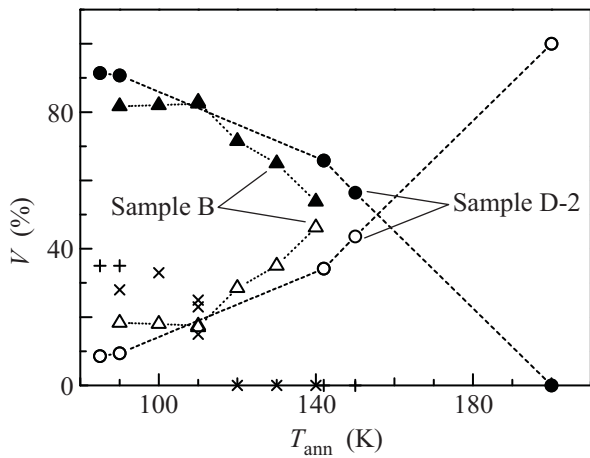


Рис. 2. Изменение содержания аморфной фазы в объеме образца (прямые и наклонные крестики), а также относительного содержания в кристаллической фазе кубического и гексагонального льда (в процентах) с повышением температуры отжига. Приведены данные для образца D-2 (см. рис. 1) и одного из предыдущих образцов (В). Открытые кружки и треугольники – I_h -фаза; темные кружки и треугольники – I_c -фаза. Пунктирные прямые проведены через экспериментальные точки для удобства восприятия результатов

таллов гексагональной фазы $L_h \sim 32$ нм (см. рис. 3).

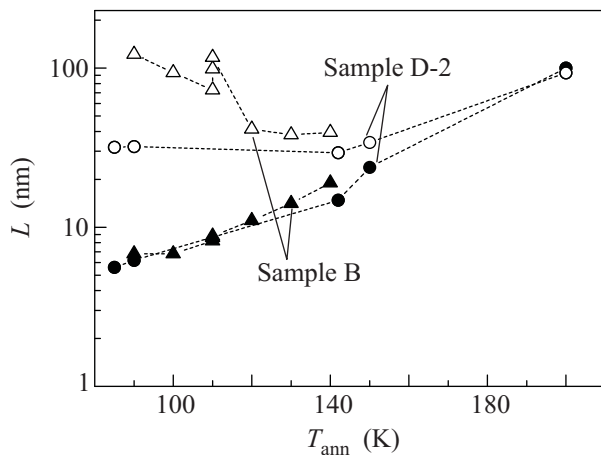


Рис. 3. Температурная зависимость размеров нанокристаллов гексагонального и кубического льда после 20 мин отжига образцов D-2 и В при фиксированной температуре. Светлые треугольники и кружки – L_h , темные – L_c . Линии, проходящие через точки, проведены для удобства восприятия результатов

Как видно из рис. 2, при температурах ниже $T = 110$ К соотношения между объемами разных фаз льда относительно стабильны. После 20 мин отжига при $T = 120$ К содержание аморфной фазы в образ-

це падает практически до нуля, т.е. аморфная фаза трансформируется с повышением температуры в кристаллическую. В то же время соотношения между объемами фаз I_h и I_c существенно изменяются: объем, приходящийся на гексагональную фазу, с повышением температуры отжига быстро возрастает и при 150 К сравнивается с объемом кубической фазы, т.е. при отжиге в объеме ледяного образца происходит трансформация кристаллов I_c -фазы в I_h -фазу. После отжига при $T = 200$ К вклад кубической фазы становится пренебрежимо малым по сравнению с I_h .

На рис. 3 показана зависимость характерных размеров нанокристаллов гексагональной фазы L_h (открытые треугольники и кружки) и кубической фазы L_c (темные треугольники и кружки) от температуры отжига в двух различных образцах (D-2 и В).

Видно, что в обоих образцах характерные размеры кубических кристаллов L_c монотонно возрастают по закону, близкому к экспоненциальному, хотя выше 120 К объем фазы I_c в образце быстро уменьшается. В то же время размеры L_h кристаллов I_h -фазы слабо зависят от температуры. Немонотонное изменение размеров L_h в образце В вблизи 110 К можно связать с вкладом отражения от кристаллов льда I_h , которые могли образоваться во время недостаточно быстрой перегрузки образца В из стеклянной ячейки на подложку держателя образца азотного криостата дифрактометра вследствие кратковременного взаимодействия холодного образца с теплым воздухом. Кристаллы I_h -фазы могли образоваться, во-первых, из-за локального повышения температуры поверхности образца, стимулирующего переход кубического льда в гексагональный [7, 12, 13], и, во-вторых, вследствие конденсации паров воды из окружающей атмосферы на холодной поверхности образца. Из опыта аналогичных наблюдений на охлажденных до азотных температур образцах металлических порошков в том же дифрактометре следовало, что характерные размеры ледяных кристаллов I_h -фазы, которые образовывались на поверхности холодного медного порошка при загрузке медного образца в дифрактометр, составляли $L_h \sim 100$ нм. Заметим, что в образце В (см. рис. 3) с повышением температуры свыше 110 К и существенным ростом объема I_h -фазы вклад отражения от кристаллов больших размеров, появление которых можно связать с взаимодействием образца с теплым воздухом при недостаточно быстрой загрузке его в дифрактометр, заметно уменьшается по сравнению с вкладом отражения от кристаллов меньших размеров, которые образуются в объеме образца в результате процессов фазового перехода I_c - I_h .

Для контроля после серии измерений структуры образцов водяного льда мы провели измерения структуры спиртовых образцов, образующихся при распаде спиртового геля, приготовленного конденсацией на поверхности He-II газообразного ^4He с примесью паров этилового спирта. Оказалось, что дифрактограммы образцов водяного и спиртового льдов существенно различаются. При $T = 85\text{--}90\text{ К}$ в спиртовом образце обнаруживается только аморфная фаза. Структурные превращения в спиртовых образцах наблюдаются при заметно более низких температурах, чем в водяных. Относительный объем кристаллов водяного льда I_h -фазы, которые удалось обнаружить после 20 мин отжига спиртового образца при $T = 110\text{ К}$, не превышал нескольких процентов. Последующий отжиг при $T = 150\text{ К}$ приводил к многократному уменьшению объема исследуемого образца вследствие возгонки спирта. Таким образом, можно заключить, что образцы льда, образующегося при распаде примесного водяного геля, при температурах $T = 85\text{--}110\text{ К}$ состоят из аморфного и кубического льда с малой примесью льда гексагональной фазы (не более нескольких процентов), который может образовываться, в частности, вследствие взаимодействия холодного образца с теплым воздухом при загрузке его в азотный криостат дифрактометра.

Выше мы отмечали, что кристаллическая структура водяных кластеров, которые образуются в холодном гелиевом паре над поверхностью He-II и формируют каркас геля, ранее не исследовались. Судя по результатам измерений малоуглового упругого рассеяния холодных нейтронов на образцах тяжелой воды [3], характерные размеры водяных кластеров в свежеприготовленном при $T = 1.66\text{ К}$ образце дейтериевого геля составляют $\sim 10\text{ нм}$. При этом распределение кластеров по размерам является довольно широким. Термоциклирование, т.е. повышение температуры гелиевой ванны до 2.15 К и последующее ее охлаждение, приводит к увеличению содержания в объеме образца кластеров малых размеров ($\sim 1\text{--}2\text{ нм}$). По данным рентгеноструктурного анализа исходные образцы льда, образующегося при распаде водяного геля, состоят в основном из аморфной фазы и нанокристаллов кубического льда с характерными размерами $\sim 6\text{ нм}$. Поэтому естественно предположить, что кластеры, образующие каркас водяного геля, состоят как из нанокристаллов льда I_c -фазы, так и из кластеров меньших размеров, образуемых несколькими молекулами воды: линейных цепочек-димеров, тримеров и т.д. вплоть до гексамеров и объемных "корзиночек", образующихся при объединении в кластер более 6 молекул воды. Их удается

наблюдать в объеме капель сверхтекучего гелия, пролетающих через сосуд с парами воды [16]. Агрегация подобных кластеров малых размеров при распаде геля может приводить к образованию аморфного льда.

Для справки отметим, что в примесных гелях, образуемых в He-II молекулярными или атомарными газами, кристаллическая структура кластеров каркаса геля по данным рентгеновских измерений [17, 18] близка к кубической. Характерные размеры нанокластеров составляют $5\text{--}10\text{ нм}$, а размеры пор между кластерами распределены в пределах $8\text{--}800\text{ нм}$. Структура конденсатов, образующихся при распаде этих гелей, до сих пор не исследована.

Заключение. Итак, в данной работе представлена оригинальная методика приготовления мелкодисперсных образцов водяного льда при низких температурах и малых давлениях (близких или меньших атмосферного). Исследована структура этих образцов, хранившихся при азотных температурах, и изучена эволюция их структуры при отжиге в интервале температур $T = 85\text{--}200\text{ К}$. Обнаружено, что при $T = 85\text{--}100\text{ К}$ исходные образцы состоят из аморфной (порядка $1/3$ объема) и кристаллической фаз, причем в объеме образца преобладает лед метастабильной кубической I_c -фазы с малой примесью ($\leq 6\%$) обычного гексагонального льда I_h . Отжиг образцов при температурах выше 110 К приводит к быстрому падению содержания аморфной фазы, так что при $T \geq 120\text{ К}$ аморфная фаза практически отсутствует. Отжиг при повышенных температурах сопровождается уменьшением относительного содержания в объеме кубической фазы и ростом содержания гексагональной фазы I_h . Таким образом, обе фазы могут длительно сосуществовать в интервале температур $85\text{--}200\text{ К}$. Вместе с тем с ростом температуры происходит постепенная трансформация кристаллов кубической фазы в гексагональную фазу, что наблюдали и при моделировании процессов образования ледяных кристаллов кубической фазы в тропосфере [8, 10–12]. При этом характерные размеры нанокристаллов кубической фазы монотонно возрастают примерно в 15 раз (от $\sim 6\text{ нм}$ при 85 К до 100 нм при 200 К), а размеры кристаллов гексагональной фазы слабо изменяются с повышением температуры. Объемы кристаллических фаз сравниваются при температурах $T \sim 150\text{ К}$. Выше 200 К содержание кубической фазы в образце стремится к нулю.

При 85 К исходные образцы льда, образующегося при распаде водяного геля, состоят в основном из аморфной фазы и нанокристаллов кубического льда. Поэтому можно предполагать, что кластеры, которые формируют каркас водяного геля в He-II, состо-

ят как из кристаллов льда I_c -фазы с характерными размерами порядка 5–10 нм, так и из наночастиц заметно меньших размеров, в том числе кластеров, содержащих по несколько молекул воды [16], агрегация которых при распаде геля приводит к образованию аморфного льда.

Авторы благодарны А.В. Лохову, Л.В. Абдурахимову и Е.Г. Понятовскому за помощь в проведении экспериментов и полезные обсуждения. Работа была выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг., НОЦ “Хаотические течения и сложные жидкости”, а также РФФИ в рамках гранта # 10-02-0090-а.

1. А. М. Кокотин, Л. П. Межов-Деглин, Письма в ЖЭТФ **70**, 744 (1999).
2. Л. П. Межов-Деглин, УФН **48**(10), 1061 (2005).
3. L. P. Mezhev-Deglin, V. B. Efimov, A. V. Lokhov et al., JLTP **150**(3–4), 206 (2008).
4. V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of ice*, Oxford University Press, 1999.
5. Е. А. Желиговская, Г. Г. Маленков, Успехи химии **75**(1), 64 (2006).
6. M. Chaplin, *Water Structure and Science*, www.btinternet.com/martin.chaplin/phase.html.
7. Z. Sekanina, *International Comet Quaterly*, 99 (2009).
8. B. J. Murray, D. A. Knopf, and A. A. Bertram, *Nature* **434**, 202 (2005); *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 186 (2006).
9. V. Vaida, *Journal of Chemical Physics* **135**, 020901 (2011).
10. T. Malkin, B. J. Murray, A. V. Brukhno et al., *Geophysical Research Abstracts* **13**, EGU2011-10404 (2011); EGU General Assembly, 2011.
11. M. Arakawa, H. Kagi, and H. Fukuzava, *The Astrophysical Journal Supplement Series* **184**, 361 (2009).
12. G. P. Johari, *Philosophical Magazine B* **78**(4), 375 (1998).
13. E. G. Ponyatovsky and V. V. Sinitsyn, *Physica B* **265**, 121 (1999).
14. R. E. Boltnev, I. B. Bykhalo, S. V. Ivashin et al., *J. Low Temp. Phys.* **150**, 511 (2008).
15. W. Krauz and G. Nolze, *Journ. Appl. Cryst.* **29**, 301 (1996).
16. K. Nauta and R. E. Miller, *Science* **287**(5454), 293 (2000).
17. S. I. Kiselev, V. V. Khmelenko, D. M. Lee et al., *Phys. Rev. B* **65**, 024517, (2002).
18. V. V. Khmelenko, S. I. Kiselev, D. M. Lee, and C. Y. Lee, *Impurity-Helium Solids – Quantum Gels? in Condensation and Coherence in Condensed Matter*, Proceedings of the Nobel Jubilee Symposium, Goteborg, Sweden, 2002, p. 118.